

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年12 月31 日 (31.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/000939 A1

(51) 国際特許分類: C08L 67/04, C08J 5/18

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/007808

(22) 国際出願日: 2003 年6 月19 日 (19.06.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-179806 2002 年6 月20 日 (20.06.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8666
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松本 太成 (MAT-SUMOTO, Taisei) [JP/JP]; 〒520-0842 滋賀県 大津市 園山2丁目10番B2-21 Shiga (JP). 新沼 浩 (SHINNUMADATE, Hiroshi) [JP/JP]; 〒520-0842 滋賀

県 大津市 園山2丁目10番 A7-32 Shiga (JP). 熊澤 貞紀 (KUMAZAWA, Sadanori) [JP/JP]; 〒455-0021 愛知県 名古屋市 港区 木場町9-3-3-406 Aichi (JP). 木村 将弘 (KIMURA, Masahiro) [JP/JP]; 〒520-0842 滋賀県 大津市 園山2丁目12-4 Shiga (JP).

(74) 代理人: 岩見 知典 (IWAMI, Tomonori); 〒520-8558 滋賀県 大津市 園山1丁目1番1号 東レ株式会社 知的財産部内 Shiga (JP).

(81) 指定国 (国内): AU, CN, ID, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。



WO 2004/000939 A1

(54) Title: POLYLACTIC ACID BASE POLYMER COMPOSITION, MOLDING THEREOF AND FILM

(54) 発明の名称: ポリ乳酸系重合体組成物、その成形品、および、フィルム

(57) Abstract: A polylactic acid base polymer composition comprising a combination of an appropriate polylactic acid type polymer and an appropriate lubricant having polyether and/or polyester segments. The polylactic acid base polymer composition has satisfactory flexibility, and the plasticizer evaporation and migration (bleedout) therefrom and the turbidity thereof exhibited upon heating are extremely low. The polylactic acid base polymer composition is useful as a molded article, such as a film.

(57) 要約: 本発明のポリ乳酸系重合体組成物は、適当なポリ乳酸系重合体と、適当なポリエーテル系および/またはポリエステル系セグメントを有する可塑剤とを組み合わせることで含有することにより、十分な柔軟性を有し、可塑剤の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）、加熱時の白濁化が極めて少ないポリ乳酸系重合体組成物となる。本発明のポリ乳酸系重合体組成物は、フィルムなどの成形品に有用である。

明細書

ポリ乳酸系重合体組成物、その成形品、および、フィルム

技術分野

本発明は、ポリ乳酸系重合体組成物、その成形品、および、フィルムに関するものである。さらに詳しくは、可塑剤により柔軟性が付与され、可塑剤の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）、加熱時の白濁化などの問題のない使用時の耐久性に優れたポリ乳酸系重合体組成物、その成形品、および、フィルムに関するものである。

背景技術

従来、プラスチック廃棄物は、主に焼却や埋め立てにより処理されてきた。しかし、焼却による有害副産物の生成・排出や埋立地の減少、不法投棄による環境汚染などが問題となってきた。プラスチック廃棄物の処理問題に対する社会的な関心が高まるにつれて、脂肪族ポリエステルなどの酵素や微生物で分解される生分解性を有するプラスチックの研究開発が盛んに行われている。最近、特に積極的な研究開発が行われている生分解性の脂肪族ポリエステルは、ポリ乳酸である。

ポリ乳酸は、トウモロコシや芋類などから得られるでんぷんなどを原料として乳酸を製造しさらに化学合成により得られる重合体である。ポリ乳酸は、脂肪族ポリエステルの中でも機械的物性や耐熱性、透明性に優れているため、フィルム、シート、テープ、繊維、ロープ、不織布、容器などの各種成形品を目的とした研究開発が盛んに行われている。しかしながら、ポリ乳酸はそのままでは柔軟性が不十分なため、例えば包装用ラップフィルムやストレッチフィルム、農業用マルチフィルムなどの用途では、可塑剤の添加による柔軟化が検討されている。

特開平４－３３５０６０号には、通常塩化ビニル用として広く用いられているフタル酸

エステルなどの可塑剤を用いる技術が開示されている。しかし、フタル酸エステルなど通常の可塑剤を添加して柔軟化した場合、添加直後は柔軟性を発現するが、成形品を大気雰囲気下、特に高温の雰囲気下に放置して時間が経つと、可塑剤が揮発・滲出して柔軟性が著しく低下し、透明性が低下するという問題があった。さらに、通常の可塑剤を添加して柔軟化した場合、水中、特に熱水中雰囲気では可塑剤が抽出されて、柔軟性が著しく低下し、透明性が低下する。

米国特許第5180765号、米国特許第5076983号、特開平6-306264号公報には、乳酸や線状の乳酸オリゴマーまたは環状の乳酸オリゴマーを可塑剤として使用する技術が開示されている。しかし、乳酸や線状の乳酸オリゴマーまたは環状の乳酸オリゴマーを相当量含んだポリ乳酸は、成形時の熱安定性が低く、また通常の使用条件下において容易に加水分解される。そのため、このような組成物からフィルムなどの成形品を製造すると、比較的短期間に強度が落ちて、成形品としての実用性に劣るという大きな欠点があった。

また、特開平8-199052号公報には、ポリ乳酸とポリアルキレンエーテルの共重合体中に、ポリアルキレンエーテルを主成分とする可塑剤を混合した組成物に関する技術が開示されている。しかし、この技術は、組成物の柔軟性は実用レベルとなるが、可塑剤の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）の抑制は不十分であった。

さらに、特開平8-253665号公報には、乳酸を主成分とする重合体と、ポリアルキレンエーテルとポリ乳酸のブロック共重合体とを含む組成物が開示されている。しかし、この技術は、帯電防止性の付与を目的とした技術であり、制電剤として添加されるブロック共重合体に含まれるポリ乳酸成分の作用については、母材（マトリックス）との化学的な親和性の向上による微分散化以外の示唆やあるいはその分子量などについての具体的示唆はない。特開平8-253665号公報の記載について、組成物の柔軟性や、成形品とした時の添加剤（可塑剤）の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）、さらには加熱時の白濁化の抑制といった観点から実際に実施例の追試を試みたが、不十分であった。

上記したように、従来からポリ乳酸に可塑剤を添加して柔軟性を付与する試みはなされていたが、十分な柔軟性を付与し、成形品として使用するとき、可塑剤の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）、加熱時の白濁化を抑制する技術は達成されていなかった。

また、透明性や耐熱性をもつポリ乳酸からなるフィルムに、主に柔軟性などを付与して、ゴミ袋や農業用フィルムなどの用途へ適用する技術や、柔軟性や密着性などを付与することにより包装用ラップフィルムなどの用途へ適用するための技術も検討されている。

特に包装用ラップフィルム用途は、例えば、特開 2000-26623 号には、乳酸系脂肪族ポリエステルを主体とする樹脂と液状添加剤を含有する組成物からなる延伸フィルムが開示されている。しかし、特開 2000-26623 号に記載の実施例に従って実際に延伸フィルムの製膜を試みたところ、製膜直後に限れば食品包装用ラップフィルムとして一定レベルの柔軟性、耐熱性、透明性を有するものの、室温にて数週間程度の使用あるいは保管した後には、液状添加剤が容易に揮発・滲出して、包装される物に液状添加剤が付着し、フィルムの柔軟性や密着性が全く損なわれて、実用性に欠ける全く不十分な技術であった。

今まで記載したように、柔軟性、透明性、耐熱性や密着性に優れた性質を有するポリ乳酸系重合体組成物よりなる包装用ラップフィルムは、未だ完成されていなかった。

発明の開示

本発明のポリ乳酸系重合体組成物の第 1 の形態は、結晶性を有するポリ乳酸系重合体と、可塑剤を含有するポリ乳酸系重合体組成物であって、可塑剤が、一分子中に分子量が 1,200 以上のポリ乳酸セグメントを一つ以上有し、ポリエーテル系および／またはポリエステル系セグメントを有する可塑剤であることを特徴とするポリ乳酸系重合体組成物である。

本発明のポリ乳酸系重合体組成物の第 2 の形態は、結晶性を有するポリ乳酸系重合体と、結晶性を有しないポリ乳酸系重合体と、可塑剤を含有するポリ乳酸系重合体組成物で

あって、可塑剤が、ポリエーテル系および／またはポリエステル系セグメントを有し、分子量が1,200以上のポリ乳酸セグメントを有さない可塑剤であることを特徴とするポリ乳酸系重合体組成物である。

本発明のポリ乳酸系重合体組成物の第3の形態は、結晶性を有し、融点が145℃未満であるポリ乳酸系重合体と、可塑剤を含有するポリ乳酸系重合体組成物であって、可塑剤が、ポリエーテル系および／またはポリエステル系セグメントを有し、分子量が1,200以上のポリ乳酸セグメントを有さない可塑剤であることを特徴とするポリ乳酸系重合体組成物である。

さらに、本発明のポリ乳酸系重合体組成物の第4の形態は、結晶性を有しないポリ乳酸系重合体と、可塑剤を含有し、結晶性を有するポリ乳酸系重合体を含有しないポリ乳酸系重合体組成物であって、可塑剤が、ポリエーテル系および／またはポリエステル系セグメントを有する可塑剤であることを特徴とするポリ乳酸系重合体組成物である。

本発明のポリ乳酸系重合体組成物は、十分な柔軟性を有し、成形品として使用する際には可塑剤の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）、加熱時の白濁化が極めて少ないポリ乳酸系重合体組成物である。

発明の実施するための最良の形態

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態、第4の形態のポリ乳酸系重合体組成物に用いられるポリ乳酸系重合体は、L-乳酸および／またはD-乳酸を主成分とし、重合体中の乳酸由来の成分が70重量%以上であるポリ乳酸系重合体である。ポリ乳酸系重合体は、実質的にL-乳酸および／またはD-乳酸からなるホモポリ乳酸が好ましく用いられる。

通常、ホモポリ乳酸は、光学純度が高いほど融点や結晶性が高い。ポリ乳酸の融点や結晶性は、分子量や重合時に使用する触媒の影響を受けるが、通常、光学純度が98%以上のホモポリ乳酸では融点が約170℃程度であり結晶性も比較的高い。また、光学純度が

低くなるに従って融点や結晶性が低下し、例えば光学純度が88%のホモポリ乳酸では融点は約145℃程度であり、光学純度が75%のホモポリ乳酸では融点は約120℃程度である。光学純度が70%よりもさらに低いホモポリ乳酸では明確な融点は示さず非結晶性となる。

ポリ乳酸系重合体が結晶性を有するとは、該ポリ乳酸系重合体を加熱下で十分に結晶化させた後に、適当な温度範囲でDSC（示差走査熱量分析装置）測定を行った場合、ポリ乳酸成分に由来する結晶融解熱が観測されることを言う。

ポリ乳酸の製造方法には、ラクチド法と直接重合法が知られている。ラクチド法は、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸（ラセミ体）を原料として一旦環状2量体であるラクチドを生成せしめ、その後開環重合を行う2段階で製造する。直接重合法は、当該原料を溶媒中で直接脱水縮合を行う一段階で製造する。本発明では、ホモポリ乳酸を用いる場合は、いずれの製法によって得られたものであってもよい。直接重合法の場合には、環状2量体に起因する問題が実質的にないため、成形性、製膜性の観点から、好適である。ラクチド法によって得られるポリマーの場合には、ポリマー中に含有される環状2量体が成形時に気化して、溶融製膜時のキャストドラム汚れや、フィルム表面の平滑性低下の原因となるため、成形時あるいは溶融製膜以前の段階でポリマー中に含有される環状2量体の含有量を0.3重量%以下とすることが望ましい。

本発明に用いるポリ乳酸系重合体の重量平均分子量は、通常少なくとも5万、好ましくは8万～30万、さらに好ましくは10万～20万である。平均分子量を少なくとも5万とする場合は、フィルムなどの成形品とした場合、強度物性が優れる。

また、本発明において用いられるポリ乳酸系重合体は、L-乳酸、D-乳酸のほかにエステル形成能を有するその他の単量体成分を共重合した共重合ポリ乳酸であってもよい。共重合可能な単量体成分としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸などのヒドロキシカルボン酸類の他、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリ

コール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール等の分子内に複数の水酸基を含有する化合物類またはそれらの誘導体、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-テトラブチルホスホニウムスルホイソフタル酸等の分子内に複数のカルボン酸基を含有する化合物類またはそれらの誘導体が挙げられる。本発明において用いられるポリ乳酸系重合体の共重合成分としては、生分解性を有する成分を選択することが好ましい。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態、第4の形態のポリ乳酸系重合体組成物に用いられる可塑剤は、ポリエーテル系および／またはポリエステル系セグメントを有する。

ポリエーテル系および／またはポリエステル系セグメントを有する化合物は、比較的ポリ乳酸との親和性が高く、可塑化効率が高いため、ポリエーテル系および／またはポリエステル系セグメントを可塑剤に導入することによって、本発明の目的である柔軟性をポリ乳酸に付与することができる。

発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態、第4の形態のポリ乳酸系重合体組成物に用いられる可塑剤は、ポリエーテル系のセグメントを有することが好ましく、ポリエーテル系の中でもポリアルキレンエーテルからなるセグメントを有することがさらに好ましく、ポリエチレングリコールからなるセグメントを有することがより好ましい。

可塑剤が、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールあるいはポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコール共重合体などのポリアルキレンエーテル、特に、ポリエチレングリコールからなるセグメントを有する場合、ポリ乳酸系重合体との親和性が特に高いため、可塑剤の可塑化効率に優れ、少量の可塑剤の添加で所望の柔軟性を有するポリ乳酸系重合体組成物を得ることができる。

また、可塑剤がポリアルキレンエーテル、特に、ポリエチレングリコールからなるセグメントを有する場合、このセグメントの平均分子量は1, 000以上であることが好まし

く、2,000以上であることがさらに好ましい。平均分子量を1,000以上とする場合には、可塑剤の揮発を特に抑制することができる。さらに、この平均分子量は通常高くとも500,000以下であり、20,000以下であることが好ましい。平均分子量が50,000以下の場合、ポリ乳酸系重合体との親和性が高く、また可塑化効率が特に優れる。

本発明で使用する可塑剤が、ポリアルキレンエーテルからなるセグメントを有する場合、成形時などで加熱する際にポリアルキレンエーテルセグメント部分が酸化や熱分解され易い傾向があるため、後述するヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系などの酸化防止剤やリン系などの熱安定剤を併用することが好ましい。

以下、本発明の第1の形態であるポリ乳酸系重合体組成物について説明する。

本発明の第1の形態であるポリ乳酸系重合体組成物は、結晶性を有するポリ乳酸系重合体と、可塑剤を含有するポリ乳酸系重合体組成物であって、可塑剤が、一分子中に分子量が1,200以上のポリ乳酸セグメントを一つ以上有し、ポリエーテル系および／またはポリエステル系セグメントを有する可塑剤である。

本発明の第1の形態であるポリ乳酸系重合体組成物にホモポリ乳酸を用いる場合には、光学純度が75%以上のホモポリ乳酸を使用すればよい。本発明の第1の形態であるポリ乳酸系重合体組成物に用いるポリ乳酸系重合体が結晶性を有さない場合には、可塑剤の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）を十分に抑制できない。

本発明の第1の形態であるポリ乳酸系重合体組成物は、ポリエーテル系および／またはポリエステル系セグメントを有し、さらに一分子中に分子量が1,200以上のポリ乳酸セグメントを一つ以上有する可塑剤を含有する。

可塑剤の有するポリ乳酸セグメントは、1,500以上であることが好ましい。可塑剤の有するポリ乳酸セグメントが、1,500以上であると、可塑剤の有するポリ乳酸セグメントが母材であるポリ乳酸系重合体から形成される結晶中に取り込まれることで可塑剤の分子を母材につなぎ止める作用を生じ、可塑剤の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）

を高いレベルで抑制することができる。

また、可塑剤中のポリ乳酸セグメントの分子量が、10,000以上の場合、可塑剤の可塑化効率が低くなり、実用的な柔軟性の付与が困難となる場合がある。

第1の形態のポリ乳酸系重合体組成物に用いる可塑剤は、ポリ乳酸セグメントが結晶性を有するものを使用するが、この可塑剤のDSC測定を行って求められるポリ乳酸セグメントに由来する結晶融解熱量(ΔH_{F0})は、好ましくは、3.0 J/g以上である。 ΔH_{F0} が10.0 J/g以上であることがより好ましく、 ΔH_{F0} が20.0 J/g以上であることがさらに好ましい。 ΔH_{F0} の測定方法は、実施例に記載した。

また、第1の形態のポリ乳酸系重合体組成物に使用する可塑剤は、そのポリ乳酸セグメントを構成するL-乳酸成分とD-乳酸成分の組成比が100:0~95:5であるか、または5:95~0:100であることが好ましい。これらの可塑剤を添加した場合には可塑剤の揮発や滲出、抽出(ブリードアウト)が、特に抑制されたポリ乳酸系重合体組成物を得ることができる。

本発明の、第1の形態のポリ乳酸系重合体組成物は、結晶性を有しないポリ乳酸系重合体を含有することが好ましい。結晶性を有しないポリ乳酸系重合体を含有することにより、可塑剤の揮発や滲出、抽出(ブリードアウト)の抑制に加えて、加熱時の白濁化をさらに高いレベルで抑制することができる。

結晶性を有しないポリ乳酸系重合体の割合は、用途に合わせて本発明の効果を損なわない範囲とする。

ポリ乳酸系重合体では、ポリエチレンテレフタレートなどの一般的なポリエステルと異なり、組成や融点、結晶性などが異なる2種以上のポリ乳酸系重合体どうしをドライブレンドするなどして混合物とし常法により溶融押出を行ってもほとんどエステル交換が進まない。そのため、第1の形態のポリ乳酸系重合体組成物では、使用するポリ乳酸系重合体のうち少なくとも1種に光学純度が95%以上のポリ乳酸を含有させ、さらに結晶性を有さない非結晶性のポリ乳酸系重合体を併用することが好ましい。このようにすることによ

り、可塑剤の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）、加熱時の白濁化を十分に抑制し、耐熱性の高いポリ乳酸系重合体組成物となる。

また、本発明の第 1 の形態のポリ乳酸系重合体組成物は、成形品とすることができる。本発明の第 1 の形態のポリ乳酸系重合体組成物は、少なくとも一軸方向に 1.1 倍以上延伸して、成形品とすることが好ましい。

成形品を延伸することにより、母材であるポリ乳酸系重合体を配向結晶化させ、同時に可塑剤のポリ乳酸セグメントがこの結晶中に取り込まれることを促進する。これにより、可塑剤の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）をさらに抑制することができる。

また、成形品を延伸することにより、配向結晶化により形成品の強度物性も向上するため、柔軟性と強度を併せ持つ成形品を得ることができる。

本発明の第 1 の形態のポリ乳酸系重合体組成物を成形品とする場合、例えば、タルクなどの無機系、あるいはエルカ酸アミドなどの有機系などの結晶化を促進する核剤を併用すると、可塑剤の有するポリ乳酸セグメントが母材であるポリ乳酸系重合体から形成される結晶中に取り込まれ、可塑剤の分子を母材につなぎ止める作用を促進し、この効果によって可塑剤の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）をさらに抑制できる場合がある。

本発明の第 1 の形態のポリ乳酸系重合体組成物には、一分子中に分子量が 1,200 以上のポリ乳酸セグメントを一つ以上有し、ポリエーテル系および／またはポリエステル系セグメントを有する可塑剤を含有する。

分子中に分子量が 1,200 以上のポリ乳酸セグメントを一つ以上有し、ポリエーテル系および／またはポリエステル系セグメントを有する可塑剤は、例えば、あらかじめ分子量が 1,200 以上のポリ乳酸オリゴマーをラクチド開環法あるいは乳酸縮合重合法などの常法により重合し、一つ以上の官能基を有する、可塑剤の主成分と成すポリエーテル系および／またはポリエステル系セグメントを有する化合物と適量反応させることで得ることができる。また、可塑剤の主成分と成す化合物を重合開始剤としてラクチドの開環重合により付加する、あるいは、可塑剤の主成分である化合物を重合開始剤とし、乳酸の脱水

縮合重合により付加しても良い。また、分子量が1,200以上のポリ乳酸オリゴマーと可塑剤の主成分と成す化合物の併存下で加熱混練などの処理により、ジカルボン酸無水物系化合物やジイソシアネート系化合物などの2官能性化合物を鎖連結剤として作用させて、両者を化学的に結合させても良い。

分子中に分子量が1,200以上のポリ乳酸セグメントを一つ以上有し、ポリエーテル系および／またはポリエステル系セグメントを有する可塑剤のより具体的な例を説明する。

両末端に水酸基末端を有するポリエチレングリコール(PEG)を用意する。両末端に水酸基末端を有するポリエチレングリコール(PEG)の平均分子量(M_{PEG})は、通常、市販品などの場合、中和法などにより求めた水酸基価から計算される。両末端に水酸基末端を有するポリエチレングリコール(PEG) w_B 重量部に対し、ラクチド w_A 重量部を添加した系において、PEGの両水酸基末端にラクチドを開環付加重合させ十分に反応させると、実質的にPLA(A)-PEG(B)-PLA(A)型のブロック共重合体を得ることができる。この反応は、必要に応じてオクチル酸錫などの触媒併存下でおこなわれる。

このブロック共重合体からなる可塑剤の一つのポリ乳酸セグメントの数平均分子量は、実質的に $(1/2) \times (w_A/w_B) \times M_{PEG}$ と求めることができる。また、ポリ乳酸セグメント成分の可塑剤全体に対する重量割合は、実質的に $100 \times w_A / (w_A + w_B) \%$ と求めることができる。さらに、ポリ乳酸セグメント成分を除いた可塑化成分の可塑剤全体に対する重量割合は、実質的に $100 \times w_B / (w_A + w_B) \%$ と求めることができる。

未反応PEGや末端のポリ乳酸セグメント分子量が1,200に満たないPEGなどの未反応物や、ラクチドオリゴマーなどの副生成物、あるいは、不純物を除去する必要がある場合は、次の精製方法を適用することができる。

クロロホルムなどの適当な良溶媒に、合成した可塑剤を均一溶解した後、水／メタノール混合溶液やジエチルエーテルなど適当な貧溶媒を滴下する。

あるいは、大過剰の貧溶媒中に良溶媒溶液を加えるなどして沈殿させ、遠心分離あるいは

はろ過などにより沈殿物を分離した後に溶媒を揮散させる。

精製方法は上記に限られず、また、必要に応じて上記の操作を複数回繰り返しても良い。

上記した方法で、PLA (A) - PEG (B) - PLA (A) 型のブロック共重合体の可塑剤を作成した場合、作成した可塑剤が有する一つのポリ乳酸セグメントの分子量は、下記の方法で求めることができる。

可塑剤の重クロロホルム溶液を用いて、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により得られたチャートを基に、

$$(1/2) \times (I_{\text{PLA}} \times 72) / (I_{\text{PEG}} \times 44 / 4) \times M_{\text{PEG}}$$

と算出する。ただし、 I_{PEG} は、PEG主鎖部のメチレン基の水素に由来するシグナル積分強度、 I_{PLA} は、PLA主鎖部のメチン基の水素に由来するシグナル積分強度である。

可塑剤合成時のラクチドの反応率が十分に高くほぼ全てのラクチドがPEG末端部に開環付加する条件にて合成した場合は、多くの場合、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により得られたチャートを基にした方法が好ましい。

本発明の第1の形態のポリ乳酸系重合体組成物では、一分子中に分子量が1,200以上のポリ乳酸セグメントを一つ以上有するPLA (A) - PEG (B) - PLA (A) 型のブロック共重合体を可塑剤として使用することにより、十分な柔軟性を有するポリ乳酸系重合体組成物となる。また、本発明の第1の形態のポリ乳酸系重合体組成物は、成形品として使用すると、可塑剤の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）が極めて少ないフィルムなどの成形品となる。

本発明の第1の形態のポリ乳酸系重合体組成物は、使用時の耐久性に優れ、可塑剤の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）が極めて少ない組成物である。

本発明の第1の形態のポリ乳酸系重合体組成物からなるフィルムなどの成形品は、常温や比較的低温下での使用時において優れた耐久性を発揮する。

次に、本発明の第2の形態であるポリ乳酸系重合体組成物について説明する。

本発明の第2の形態であるポリ乳酸系重合体組成物は、結晶性を有するポリ乳酸系重合

体と、結晶性を有しないポリ乳酸系重合体と、可塑剤を含有するポリ乳酸系重合体組成物であって、可塑剤が、ポリエーテル系および／またはポリエステル系セグメントを有し、分子量が1,200以上のポリ乳酸セグメントを有さない可塑剤であるポリ乳酸系重合体組成物である。

本発明の第2の形態であるポリ乳酸系重合体組成物は、結晶性を有するポリ乳酸系重合体、および、結晶性を有しないポリ乳酸系重合体を必須の成分とする。結晶性を有しないポリ乳酸系重合体を含まず、結晶性を有するポリ乳酸系重合体のみを含む場合は、ポリ乳酸系重合体組成物の結晶性が高く、成形後の結晶化度が過度に高くなるので、沸騰水や水蒸気に接触する場合など、100℃以下の加熱使用により白濁化する。

本発明の第2の形態のポリ乳酸系重合体組成物において、結晶性を有するポリ乳酸系重合体としては、ホモポリ乳酸を用いる場合は、光学純度が約75%以上のホモポリ乳酸を用いることが好ましい。

本発明の第2の形態のポリ乳酸系重合体組成物において、結晶性を有しないポリ乳酸系重合体としては、ホモポリ乳酸を用いる場合は光学純度が約70%未満のホモポリ乳酸を用いることが好ましい。

さらに、本発明の第2の形態のポリ乳酸系重合体組成物には、可塑剤が含有される。本発明の第2の形態のポリ乳酸系重合体組成物に含有される可塑剤は、ポリエーテル系および／またはポリエステル系セグメントを有し、分子量が1,200以上のポリ乳酸セグメントを有さない。

次に、本発明の第3の形態であるポリ乳酸系重合体組成物について説明する。

本発明の第3の形態のポリ乳酸系重合体組成物は、結晶性を有し、融点が145℃未満であるポリ乳酸系重合体と、可塑剤を含有するポリ乳酸系重合体組成物であって、可塑剤が、ポリエーテル系および／またはポリエステル系セグメントを有し、分子量が1,200以上のポリ乳酸セグメントを有さない可塑剤である。

本発明の第3の形態のポリ乳酸系重合体組成物は、結晶性を有し融点が145℃未満で

あるポリ乳酸系重合体を必須の成分とする。ここで、ポリ乳酸系重合体の融点とは -30°C から 220°C までの範囲で、昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ でDSC測定した際の結晶融解ピーク温度を言う。本発明の第3の形態であるポリ乳酸系重合体組成物が、融点が 145°C 以上のポリ乳酸系重合体のみを含む場合は、ポリ乳酸系重合体組成物の結晶性が高く、成形後の結晶化度が過度に高くなるので、沸騰水や水蒸気に接触する場合など、 100°C 以下の加熱使用により白濁化する。

結晶性を有し融点が 145°C 未満であるポリ乳酸系重合体として、ホモポリ乳酸を用いる場合は、光学純度が約88%未満のホモポリ乳酸を用いることが好ましい。

さらに、本発明の第3の形態のポリ乳酸系重合体組成物に含有される可塑剤は、ポリエステル系および／またはポリエステル系セグメントを有し、分子量が1,200以上のポリ乳酸セグメントを有さない。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態のポリ乳酸系重合体組成物は、可塑剤のポリ乳酸セグメント成分の重量割合が、可塑剤全体の50重量%未満であることが好ましい。可塑剤全体の50重量%未満であると、可塑剤の可塑化効率が比較的高いため、より少量の添加で所望の柔軟性を有するポリ乳酸系重合体組成物を得ることができる。また、本発明で使用する可塑剤のポリ乳酸セグメント成分の重量割合は、可塑剤分子中の可塑化成分割合などの構成にもよるが、通常可塑剤全体の5重量%以上である。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態のポリ乳酸系重合体組成物は、必要な柔軟性や強度などの特性に合わせて適宜可塑剤の添加量を決定することが好ましい。さらに、可塑剤のポリ乳酸セグメント成分を除いた可塑化成分の重量割合が、組成物全体の5重量%以上、30重量%以下であることが好ましい。可塑剤のポリ乳酸セグメント成分を除いた可塑化成分の重量割合が、組成物全体の5重量%以上、30重量%以下であると、柔軟性と強度物性などの機械的物性のバランスに優れた組成物を得ることができる。

次に、本発明の第4の形態であるポリ乳酸系重合体組成物について説明する。

本発明の第4の形態のポリ乳酸系重合体組成物は、結晶性を有しないポリ乳酸系重合体

と、可塑剤を含有し、結晶性を有するポリ乳酸系重合体を含有しないポリ乳酸系重合体組成物であって、可塑剤が、ポリエーテル系および／またはポリエステル系セグメントを有する可塑剤である。

本発明の第 4 の形態のポリ乳酸系重合体組成物は、結晶性を有しないポリ乳酸系重合体を必須の成分とする。結晶性を有しないポリ乳酸系重合体として、ホモポリ乳酸を用いる場合は、光学純度が約 70 %未満のホモポリ乳酸を用いることが好ましい。

また、本発明の第 4 の形態のポリ乳酸系重合体組成物は、結晶性を有するポリ乳酸系重合体を含有しない。

本発明の第 4 の形態のポリ乳酸系重合体に用いられる可塑剤のポリ乳酸セグメント以外の成分としては、生分解性を有する成分を選択することが好ましい。

本発明の第 4 の形態のポリ乳酸系重合体組成物は、高い耐熱性は有しないものの、例えばポリ乳酸系重合体からなる積層フィルムの熱シール成分など比較的低温で塑性変形することが求められる用途において特に有用である。

本発明の第 1 の形態、第 2 の形態、第 3 の形態、第 4 の形態のポリ乳酸系重合体組成物には、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、公知の各種可塑剤、酸化防止剤、紫外線安定化剤、着色防止剤、艶消し剤、消臭剤、難燃剤、耐候剤、帯電防止剤、離型剤、抗酸化剤、イオン交換剤あるいは着色顔料等として無機微粒子や有機化合物を含有してもよい。

本発明の第 1 の形態、第 2 の形態、第 3 の形態、第 4 の形態のポリ乳酸系重合体組成物に、ポリ乳酸系重合体や、ポリエーテル系および／またはポリエステル系セグメントを有する可塑剤以外の成分を含有させる場合は、生分解性を有する成分を選択することが好ましい。

本発明の第 1 の形態、第 2 の形態、第 3 の形態、第 4 の形態のポリ乳酸系重合体組成物が含有することができる公知の可塑剤としては、例えば、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジシクロヘキシルなどのフタル酸エステル系、アジピン酸ジ-1

ーブチル、アジピン酸ジ-*n*-オクチル、セバシン酸ジ-*n*-ブチル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシルなどの脂肪族二塩基酸エステル系、リン酸ジフェニル-2-エチルヘキシル、リン酸ジフェニルオクチルなどのリン酸エステル系、アセチルクエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリ-2-エチルヘキシル、クエン酸トリブチルなどのヒドロキシ多価カルボン酸エステル系、アセチルリシノール酸メチル、ステアリン酸アミルなどの脂肪酸エステル系、グリセリントリアセテート、トリエチレングリコールジカプリレートなどの多価アルコールエステル系、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油脂肪酸ブチルエステル、エポキシステアリン酸オクチルなどのエポキシ系可塑剤、ポリプロピレングリコールセバシン酸エステルなどのポリエステル系可塑剤、ポリアルキレンエーテル系、エーテルエステル系、アクリレート系などが挙げられる。安全性の面から、米食品衛生局（FDA）の認可がなされている可塑剤を用いることが好ましい。

ポリ乳酸系重合体に可塑剤を添加する方法は、ポリ乳酸系重合体の高重合度化、残存低分子量物の抑制などの観点から、ポリマーの重合反応終了後に可塑剤を添加・熔融混練することが好ましい。ポリ乳酸系重合体と可塑剤を添加・熔融混練する方法としては、例えば、重縮合反応終了直後、熔融状態のポリ乳酸系重合体に可塑剤を添加し攪拌・熔融混練させる方法、ポリ乳酸系重合体のチップに可塑剤を添加・混合した後に反応缶あるいはエクストルーダなどで熔融混練する方法、エクストルーダ中でポリ乳酸系重合体に必要に応じて加熱するなどして液状とした可塑剤を連続的に添加し、熔融混練する方法、可塑剤を高濃度含有させたポリ乳酸系重合体のマスターチップとポリ乳酸系重合体のホモチップとを混合したブレンドチップをエクストルーダなどで熔融混練する方法などが例示される。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態、第4の形態のポリ乳酸系重合体組成物が含有することができる酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系などが例示される。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態、第4の形態のポリ乳酸系重合体組成物が含有することができる着色顔料としては、カーボンブラック、酸化チタン、酸化亜

鉛、酸化鉄などの無機顔料の他、シアニン系、スチレン系、フタロシアイン系、アンストラキノン系、ペリノン系、イソインドリノン系、キノフタロン系、キノクリドン系、チオインディゴ系などの有機顔料等を使用することができる。

また、成形品の易滑性や耐ブロッキング性の向上を目的として、本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態、第4の形態のポリ乳酸系重合体組成物に、無機微粒子を添加する際には、例えば、シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、アルミナゾル、カオリン、タルク、マイカ、炭酸カルシウムなどを用いることができる。その平均粒径は、特に限定されないが、 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.05 \sim 3 \mu\text{m}$ 、さらにより好ましくは $0.08 \sim 2 \mu\text{m}$ である。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態、第4の形態のポリ乳酸系重合体組成物には、本発明の効果を損なわない範囲でポリ乳酸系重合体以外の脂肪族ポリエステルを含有しても良い。ポリ乳酸系重合体以外の脂肪族ポリエステルを含有することにより、溶融粘度を低減させ、あるいは、生分解性を向上させることができる。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態、第4の形態のポリ乳酸系重合体組成物が含有することができるポリ乳酸系重合体以外の脂肪族ポリエステルとしては、ポリグリコール酸、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート・3-ヒドロキシバリレート)、ポリカプロラクトン、あるいはエチレングリコール、1,4-ブタンジオールなどの脂肪族ジオールとコハク酸、アジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸よりなるポリエステルなどが挙げられる。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態のポリ乳酸系重合体組成物は、溶融・溶液状態からフィルム、シート、各種成形品に成形加工することが可能である。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態のポリ乳酸系重合体組成物は、十分な柔軟性、透明性、強度物性を持ち、従来以上に広い分野での利用が可能である。例えば、包装用ラップフィルムやストレッチフィルムなどの包装材料、農業用フィルム、ラベル用フィルム、テープ用フィルム、基材保護用フィルム、自動車塗膜保護シート、ごみ袋、堆

肥袋などの産業資材、工業材料用途、飲料や化粧品ボトル、ディスプレイカップ、トレイなどの容器類、育苗ポット、植木鉢などとして利用が可能である。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態のポリ乳酸系重合体組成物をフィルムに成形して使用する場合、インフレーション法、逐次二軸延伸法、同時二軸延伸法などの既存の延伸フィルムの製造法により、フィルムを得ることが出来る。

逐次二軸延伸法や同時二軸延伸法でフィルムを製造する場合は、ポリ乳酸系重合体組成物を公知の方法でスリット状の口金よりシート状に熔融押し出し、キャストイングドラムに密着させて冷却固化せしめて未延伸フィルムを得る。

ポリ乳酸系重合体に可塑剤を添加する方法は、組成物の熱劣化を最小限にするには、2軸の押出機を使用するなどして押出機中で熔融したポリ乳酸系重合体に必要に応じて加熱するなどして液状とした可塑剤を計量しつつ連続的に添加し、熔融混練する方法が好ましい。また、可塑剤を高濃度含有させたポリ乳酸系重合体のマスターチップと、ポリ乳酸系重合体のホモチップとを混合してブレンドチップとし、ブレンドチップをエクストルーダなど製膜機の押出系へ供して熔融混練してもよい。

フィルムを製造する場合は、上記の方法で得た未延伸フィルムを連続して少なくとも一方向に延伸した後、必要に応じて熱処理することが好ましい。例えば、100℃以上の温度で熱処理を行うと、包装用ラップフィルムや農業用フィルムなど各種フィルムに好適な寸法安定性に優れ、熱収縮率の低いフィルムとすることができる。また、熱処理を行わないか、あるいは100℃未満の温度で熱処理を行うと、特にシュリンク包装用フィルムなどに好適な高い熱収縮率を有するフィルムとすることができる。

本発明の第1の形態のポリ乳酸系重合体組成物からなるフィルムなどの成形品は、常温や比較的低温下での使用時において優れた耐久性を発揮する。

さらに、本発明の第2の形態、第3の形態、第4の形態のポリ乳酸系重合体組成物は、特に加熱使用時の白濁化が著しく抑制された、耐久性に優れた組成物となる。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態のポリ乳酸系重合体組成物は、可塑

剤の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）が問題となり易いフィルムなどの成形品分野において特に有効である。

本発明の第 1 の形態、第 2 の形態、第 3 の形態のポリ乳酸系重合体組成物を、例えば、包装用ラップフィルムとして使用する場合は、使用開始直後から実用上十分な柔軟性や透明性および強度物性を併せ持ち、使用時には経時における可塑剤の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）、さらには加熱使用時の白濁化が事実上ほとんどない。このため、使用開始時の柔軟性や透明性を、使用期間の長期にわたって維持することができる。また、生分解性を有する可塑剤を含有させた場合には、使用後は食品などの内容物とともに分別することなく、そのままコンポスト化可能な包装用ラップフィルムを得ることができる。さらに、経時安定性に富んでいるため、製造後長期間経た後でも劣化することもなく当初の性能を発揮するフィルムなどの成形品を得ることができる。また、フィルム製膜など成形した後に行われる、成形品の各種後加工工程で種々の乾熱加工時や高温雰囲気中で処理した後も、安定した柔軟性や透明性を有し、加熱使用時も白濁化することのないフィルムなどからなる成形品を得ることができる。

本発明の第 1 の形態、第 2 の形態、第 3 の形態のポリ乳酸系重合体組成物は、少なくとも一軸方向に 1.1 倍以上延伸して、フィルムなどの成形品とすることができる。

本発明の第 1 の形態、第 2 の形態、第 3 の形態のポリ乳酸系重合体組成物からなるフィルムは、多くの場合、少なくとも一軸方向に 1.1 倍以上延伸してなるが、延伸温度や延伸（変形）速度などの延伸条件によっては不均一延伸となる場合もあるため、好ましくは 2 倍以上、さらに好ましくは 2.5 倍以上延伸してフィルムとなる。

本発明の第 1 の形態のポリ乳酸系重合体組成物からなるフィルムの場合は、少なくとも一軸方向に 1.1 倍以上延伸することで、母材であるポリ乳酸系重合体を配向結晶化させ、同時に可塑剤のポリ乳酸セグメントがこの結晶中に取り込まれることを促進することにより、可塑剤の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）をさらに抑制することができる。また、配向結晶化によりフィルムの強度物性も向上するため、柔軟性と強度を併せ持つフィルム

を得ることができる。

また、本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態のポリ乳酸系重合体組成物を2軸延伸フィルムとする場合、延伸前後のフィルムの面積割合である面積倍率として、好ましくは4倍以上、さらに好ましくは7倍以上延伸する。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態のポリ乳酸系重合体組成物からなるフィルムは、引張弾性率が100～1500MPaであることが好ましい。フィルムの引張弾性率は、主に組成物中の可塑剤添加量や種類、製膜条件などの調整により所望の値とすることができる。引張弾性率が1500MPa以下であれば、ゴミ袋や農業用マルチフィルム、ストレッチフィルム、ラベル用フィルム、テープ用フィルム、基材保護用フィルム、袋用フィルム、包装用フィルムなどの用途で使用する際、使い勝手が良好であり、食品包装用ラップフィルムとして使用する際フィルムが被包装物の形状に追従して十分に変形することから十分な密着性が得られ易く、好ましい。また、引張弾性率が100MPa以上であると、巻物状のフィルムの解除性が良好であり、製膜および加工プロセスにおいて工程通過性が良好である。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態のポリ乳酸系重合体組成物からなるフィルムは、耐熱性が120～230℃であることが好ましい。フィルムの耐熱性は、実施例に記載の方法にて評価する。耐熱性が120℃以上であると、製膜延伸時の加熱ロールへの粘着や、熱セット処理時の周辺へ粘着、製膜後のブロックングなどの問題がほとんどなくなり工程安定性に優れる。さらに、得られたフィルムを食品包装用ラップフィルムとして使用すると熱湯に触れたり電子レンジで加熱処理しても、フィルムに穴が空いたり被包装物に融着してしまうことがほとんどないため好ましい。

また、本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態のポリ乳酸系重合体組成物からなるフィルムは、ポリ乳酸系重合体を主たる構成成分とする。ポリ乳酸の融点は通常230℃が上限であり、本発明のフィルムの耐熱性の上限値もこれに準ずる。

ポリL-乳酸の融点は、光学純度が98%以上のものでも約170℃付近であるが、光

学異性体どうしのポリ乳酸分子（例えばポリL-乳酸とポリD-乳酸）が対をなして結晶を形成する所謂ステレオコンプレックス結晶では、220～230℃付近の融点を示す。本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態のポリ乳酸系重合体組成物からなる成形品、特にフィルムにおいて170℃より高い耐熱性を付与したい場合には、例えば、ポリ乳酸系重合体としてそれぞれ光学純度が95%以上のポリL-乳酸とポリD-乳酸を併用すると良い。

さらに本発明の第1の形態のポリ乳酸系重合体組成物からなる成形品、特にフィルムの場合には、ポリ乳酸系重合体として、少なくとも光学純度が95%以上のポリL-乳酸を使用し、可塑剤の有するポリ乳酸セグメントは、D-乳酸由来の成分がその98重量%以上のものを使用するなどの構成を取ることができる。

さらに、本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態のポリ乳酸系重合体組成物からなる成形品、特にフィルムにおけるステレオコンプレックス結晶の生成をより促進するためには、使用するポリ乳酸系重合体組成物中のL-乳酸由来成分とD-乳酸由来成分の重量が等量あるいは等量に近いことが好ましい。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態のポリ乳酸系重合体組成物からなるフィルムは、本来優れた透明性を有しているが、フィルムヘイズ値が0.2～5%であることが好ましい。フィルムヘイズ値は、実施例に記載の方法にて評価され、実際の測定値から比例計算によりフィルム厚さが10μmの場合に換算して得られる値を言う。特に包装用ラップフィルム、中でも食品包装用ラップフィルムの用途においては、フィルムヘイズ値が0.2～5%であれば内容物を容易に見分けることができ、好適である。また、ゴミ袋や農業用マルチフィルムなどむしろ一定の隠蔽性が必要とされたり、光線透過率が低いあるいは太陽光などの吸収率が高い方が好ましい用途においては、必要に応じて例えば着色顔料などを添加すると良い。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態のポリ乳酸系重合体組成物からなるフィルムは、密着力が5～30N/cm²であることが好ましい。密着力とは、実施例に

記載の方法にて評価する。密着力が $5 \sim 30 \text{ N/cm}^2$ であれば、特に食品包装用ラップフィルムとして使用する際において、密着力不足により使用中に自然に剥がれたり、フィルムがブロッキングを起こしてロールからの解除性が悪化することも全くなく、引き出し機能性や使用時における適度な密着性を備え、使い勝手に優れるラップフィルムとすることができる。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態のポリ乳酸系重合体組成物からなるフィルムの厚さは特に制限はなく、用途に応じて適当な厚さにすればよい。フィルムの厚さは、通常 $5 \mu\text{m}$ 以上、 1 mm 以下であり、特に $5 \mu\text{m}$ 以上、 $200 \mu\text{m}$ 以下の範囲が好んで選択される。また、包装用ラップフィルムやストレッチフィルム、中でも食品包装用ラップフィルムとしては、 $5 \mu\text{m}$ 以上、 $25 \mu\text{m}$ 以下の範囲が好んで選択される。

さらに、第1の形態、第2の形態、第3の形態のポリ乳酸系重合体組成物をフィルムに成形した後に、印刷性、ラミネート適性、コーティング適性などを向上させる目的で各種の表面処理を施しても良い。表面処理の方法としては、コロナ放電処理、プラズマ処理、火炎処理、酸処理などが挙げられ、いずれの方法をも用いることができる。表面処理は、連続処理が可能であり、既存の製膜設備への装置設置が容易な点や処理の簡便さからコロナ放電処理が最も好ましい。

(実施例)

実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により限定されない。

また、以下の実施例では、可塑剤の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）についての促進試験として、乾熱処理後の重量減少率と熱水処理後の重量減少率を測定した。実施例中の物性は次の方法で測定した。

(1) 曲げ弾性率 [MPa]

テンシロン万能試験機RTC-1310型（株式会社オリエンテック）を用いて曲げ試験（JIS K 6911）を行った。試験片は幅 12 mm 、厚さ 6 mm

mとし、つかみ具間距離は120mm、試験速度は3mm/分の速度とし、30℃の雰囲気下で試験を行った。

(2) 乾熱処理後の重量減少率 [%]

あらかじめ、温度23℃、湿度65%RHの雰囲気下で1日以上調湿したプレスシートあるいは2軸延伸フィルムサンプルについて処理前の重量を測定した。次に、90℃の熱風オープン中で30分間処理した後に再度処理前と同様の条件で調湿してから重量を測定した。重量減少率は、処理前の重量に対する処理前後での重量変化（重量減少）の割合として算出した。

(3) 熱水処理後の重量減少率 [%]

あらかじめ、温度23℃、湿度65%RHの雰囲気下で1日以上調湿したプレスシートあるいは2軸延伸フィルムサンプルについて処理前の重量を測定した。次に、90℃の蒸留水中で30分間処理した後に再度処理前と同様の条件で調湿してから重量を測定した。重量減少率は、処理前の重量に対する処理前後での重量変化（重量減少）の割合として算出した。

(4) 透明性保持温度 [℃]

枠内サイズが150mm角であるアルミ製フレーム枠に、評価用のプレスシートあるいはフィルムサンプルをシワがないように緊張状態で貼り付け、文具用のダブルクリップを複数用いてフィルムをフレームに固定し、庫内を一定温度に保った熱風式オープンに30分間放置した後に取り出してサンプルの状態を目視で観察した。熱風式オープンの設定温度を5℃刻みで変更して試験を繰り返し、サンプルが白濁化せず、透明性に変化が認められなかった最も高い温度を透明性保持温度として求めた。

(5) 結晶融解熱量 (ΔH_{Fo}) [J/g]

可塑剤はあらかじめ90℃、1torr以下の減圧下にて3時間処理して乾燥と結晶化を十分に行った。また、融点が90℃以下の可塑剤は乾燥・結晶化処理

を行わずそのまま測定に供した。試料を約 5 m g 精秤し、所定のサンプルパンに詰めて、セイコー電子工業（株）製示差走査熱量分析装置（DSC）RDC220により、窒素雰囲気下で、 -30°C から 220°C まで $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温した。得られたサーモグラフから、可塑剤のポリ乳酸セグメントに由来する結晶融解熱量（ ΔH_{Fo} ）を読みとった。

（6）引張弾性率 [MPa]

評価用のフィルム片は幅 10 mm、長さ 150 mmとし、あらかじめ温度 23°C 、湿度 65 % RHの雰囲気下で1日以上調湿した。このフィルム片を用い、つかみ具間距離を 50 mm、引張り速度を 300 mm/分として、テンシロン万能試験機UTC-100型（株式会社オリエンテック）を用いて、 23°C の雰囲気下にて引張り試験を行い引張弾性率を測定した。測定は1水準ごとに長手方向を5回、幅方向を5回、計10回行い、10回の試験の平均値を求めてこれを引張弾性率とした。

（7）耐熱性 [$^{\circ}\text{C}$]

枠内サイズが 150 mm角であるアルミ製フレーム枠に、評価用のフィルムをシワがないように緊張状態で貼り付け、文具用のダブルクリップを複数用いてフィルムをフレームに固定し、庫内を一定温度に保った熱風式オーブンに5分間放置した後に取り出してフィルムの状態を観察した。熱風式オーブンの設定温度を 5°C 刻みで変更して試験を繰り返し、フィルムに穴が空いたりフィルムがフレームに融着するなどの変化が認められなかった最も高い温度を耐熱性を示す温度として求めた。

（8）フィルムヘイズ値 [%]

フィルムサンプルの透明性の指標として、あらかじめ厚みを測定したフィルムサンプルのヘイズ値をヘイズメーターHGM-2DP型（スガ試験機株式会社製）を用いて測定した。測定は1水準につき5回行い、5回の測定の平均値から

厚み $10\ \mu\text{m}$ のフィルムとした場合の換算値としてフィルムヘイズ値%を求めた。

(9) 密着力 [N/cm^2]

幅 $10\ \text{mm}$ 、長さ $100\ \text{mm}$ のフィルム片2つを一組として作成し、あらかじめ温度 $23\ ^\circ\text{C}$ 、湿度 $65\ \% \text{RH}$ の雰囲気下で1日以上調湿した。引き続き、同様の雰囲気下において、片方のフィルム片の端から長さ方向に $10\ \text{mm}$ の部分と、もう一方のフィルム片の端から長さ方向に $10\ \text{mm}$ の部分とを、それぞれのフィルム片が長さ方向を等しくする向きに重ね合わせた。重ね合わせた部分に $50\ \text{g}/\text{cm}^2$ の荷重をかけて1分間放置し、密着力測定用のサンプルを作成した。密着力の測定にはテンシロン万能試験機UTC-100型（株式会社オリエンテック）を用いた。前述した測定用のサンプルを、その重ね合わせ部分がかみ具間のほぼ真中になるようにセットし、つかみ具間距離を $50\ \text{mm}$ 、引張り速度を $300\ \text{mm}/\text{分}$ として、 $23\ ^\circ\text{C}$ の雰囲気下にて引張り試験を行い、重ね合わせ部分が剥離する直前の応力を測定した。フィルム片の引張り強度が比較的低く、重ね合わせ部分が剥離する前にそれ以外の部分が破断する場合は、全体を2重に重ね合わせたフィルム片2つを一組として使用し、上述した方法と同様にして測定を行った。測定は1水準につき5回行い、5回の試験の平均値を求めてこれを密着力とした。

本実施例で用いたポリ乳酸系重合体、可塑剤は次のように得た。

<ポリ乳酸系重合体 (P1)>

L-ラクチド 100 重量部に対しオクチル酸錫を 0.02 重量部混合し、攪拌装置付きの反応容器中で窒素雰囲気中 $190\ ^\circ\text{C}$ で 15 分間重合し、さらに2軸混練押出し機にてチップ化した後、 $140\ ^\circ\text{C}$ の窒素雰囲気下で3時間固相重合してポリ乳酸系重合体P1を得た。P1についてDSC測定を行ったところ、P1は結晶性を有し、結晶化温度は $128\ ^\circ\text{C}$ 、融点は $172\ ^\circ\text{C}$ であった。

<ポリ乳酸系重合体 (P2)>

L-ラクチド65重量部およびD L-ラクチド35重量部に対しオクチル酸錫を0.02重量部混合し、攪拌装置付きの反応容器中で窒素雰囲気中190℃で40分間重合し、さらに2軸混練押出し機にてチップ化してポリ乳酸系重合体P2を得た。P2についてDSC測定を行ったところ、P2は結晶性を示さず、結晶化温度および融点は観測されなかった。

<ポリ乳酸系重合体(P3)>

L-ラクチド86重量部およびD L-ラクチド14重量部に対しオクチル酸錫を0.02重量部混合し、攪拌装置付きの反応容器中で窒素雰囲気中190℃で40分間重合し、さらに2軸混練押出し機にてチップ化してポリ乳酸系重合体P3を得た。P3についてDSC測定を行ったところ、P3は結晶性を有し、融点は141℃であった。

<可塑剤(S1)>

平均分子量8,000のポリ(1,3-ブタンジオールアジペート)40重量部とL-ラクチド60重量部に対し、オクチル酸錫0.025重量部を混合し、攪拌装置付きの反応容器中で窒素雰囲気中190℃で60分間重合し、両末端に平均分子量6,000のポリ乳酸セグメントを有する、ポリ(1,3-ブタンジオールアジペート)とポリ乳酸のブロック共重合体S1を得た。S1の ΔH_{Fo} は23.3 J/g、 ΔH_{Fo} のピーク温度は145.0℃であった。

<可塑剤(S2)>

平均分子量10,000のポリ(1,3-ブタンジオールアジペート)71重量部とL-ラクチド29重量部に対し、オクチル酸錫0.025重量部を混合し、攪拌装置付きの反応容器中で窒素雰囲気中190℃で60分間重合し、両末端に平均分子量2,000のポリ乳酸セグメントを有する、ポリ(1,3-ブタンジオールアジペート)とポリ乳酸のブロック共重合体S2を得た。S2の ΔH_{Fo} は11.4 J/g、 ΔH_{Fo} のピーク温度は124.1℃であった。

<可塑剤 (S 3) >

平均分子量 2, 0 0 0 のポリプロピレングリコールの両末端にエチレンオキサイドを付加反応させて作成した、分子量 1 0, 0 0 0 のポリプロピレングリコール・エチレングリコールブロック共重合体 7 1 重量部と L-ラクチド 2 9 重量部に対し、オクチル酸錫 0. 0 2 5 重量部を混合し、攪拌装置付きの反応容器中で窒素雰囲気中 1 9 0 °C で 6 0 分間重合し、両末端に平均分子量 2, 0 0 0 のポリ乳酸セグメントを有する、ポリプロピレングリコール・エチレングリコールとポリ乳酸のブロック共重合体 S 3 を得た。S 3 の ΔH_{Po} は 1 5. 8 J / g、 ΔH_{Po} のピーク温度は 1 3 1. 8 °C であった。

<可塑剤 (S 4) >

平均分子量 1 0, 0 0 0 のポリエチレングリコール 7 1 重量部と L-ラクチド 2 9 重量部に対し、オクチル酸錫 0. 0 2 5 重量部を混合し、攪拌装置付きの反応容器中で窒素雰囲気中 1 9 0 °C で 6 0 分間重合し、両末端に平均分子量 2, 0 0 0 のポリ乳酸セグメントを有する、ポリエチレングリコールとポリ乳酸のブロック共重合体 S 4 を得た。S 4 の ΔH_{Po} は 1 7. 0 J / g、 ΔH_{Po} のピーク温度は 1 3 5. 0 °C であった。

<可塑剤 (S 5) >

旭電化工業社製エーテルエステル系可塑剤 “RS-1000” (室温で液状) を可塑剤 S 5 として使用した。

<可塑剤 (S 6) >

平均分子量 8, 0 0 0 のポリエチレングリコールを可塑剤 S 6 として使用した。

<可塑剤 (S 7) >

平均分子量 8, 0 0 0 のポリエチレングリコール 8 0 重量部と L-ラクチド 2 0 重量部に対し、オクチル酸錫 0. 0 2 5 重量部を混合し、攪拌装置付きの反応容器中で窒素雰囲気中 1 9 0 °C で 6 0 分間重合し、両末端に平均分子量 1 0 0 0

のポリ乳酸セグメントを有する、ポリエチレングリコールとポリ乳酸のブロック共重合物 S 7 を得た。S 7 の ΔH_{Po} は観測されなかった。

<可塑剤 (S 8) >

平均分子量 10,000 のポリエチレングリコール 79 重量部と L-ラクチド 21 重量部に対し、オクチル酸錫 0.025 重量部を混合し、攪拌装置付きの反応容器中で窒素雰囲気中 190℃ で 60 分間重合し、両末端に平均分子量 1,300 のポリ乳酸セグメントを有する、ポリエチレングリコールとポリ乳酸のブロック共重合物 S 8 を得た。S 8 の ΔH_{Po} は 9.2 J/g、 ΔH_{Po} のピーク温度は 122.0℃ であった。

可塑剤 (S 8) の重クロロホルム溶液を $^1\text{H-NMR}$ 測定して得られたチャートに基づき、

$$(1/2) \times (I_{PLA} \times 72) / (I_{PEG} \times 44/4) \times M_{PEG}$$

(ただし、 I_{PEG} : PEG 主鎖部のメチレン基の水素に由来するシグナル積分強度、 I_{PLA} : PLA 主鎖部のメチン基の水素に由来するシグナル積分強度、 M_{PEG} : ポリエチレングリコールの平均分子量)

の式より算出したポリ乳酸セグメントの数平均分子量は 1260 であった。この値は、原料仕込み比から

$$(1/2) \times (W_A / W_B) \times M_{PEG}$$

(ただし、 W_A : L-ラクチド重量部、 W_B : ポリエチレングリコール重量部、 M_{PEG} : ポリエチレングリコールの平均分子量)

の式により算出した値と非常に良く対応していた。

<可塑剤 (S 9) >

平均分子量 10,000 のポリエチレングリコールモノメチルエーテル 71 重量部と L-ラクチド 29 重量部に対し、オクチル酸錫 0.025 重量部を混合し、攪拌装置付きの反応容器中で窒素雰囲気中 190℃ で 60 分間重合し、片末端に

平均分子量 4,000 のポリ乳酸セグメントを有する、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルとポリ乳酸のブロック共重合体 S9 を得た。S9 の ΔH_{Po} は 21.8 J/g 、 ΔH_{Po} のピーク温度は 134.8°C であった。

<無機粒子 (F1)>

市販の炭酸カルシウム粉末を無機粒子 F1 として使用した。

(実施例 1)

ポリ乳酸系重合体 (P1) 50 重量部と可塑剤 (S1) 50 重量部の混合物を 100°C で 6 時間減圧乾燥した後、シリンダー温度 200°C の 2 軸混練押出機に供して熔融混練し均質化した後にチップ化した組成物を得た。得られた組成物は透明であった。

この組成物を用い、バレル温度 200°C 、金型温度 20°C の射出成形機で、幅 12 mm 、厚さ 6 mm の曲げ弾性率用試験片を成形した。また、同じく得られた組成物を用いて、 190°C の熱プレスで厚さ $200 \mu\text{m}$ のプレスシートに成形した。試験片とプレスシートの評価結果を表 1 に示した。

(実施例 2)

ポリ乳酸系重合体 (P1) 72 重量部と可塑剤 (S2) 28 重量部の混合物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、チップ化した組成物を得た。得られた組成物は透明であった。

この組成物を用いて実施例 1 と同様にして曲げ弾性率用試験片を成形した。また、同じく得られた組成物を用いて、 190°C の熱プレスで厚さ $200 \mu\text{m}$ のプレスシートに成形した。試験片とプレスシートの評価結果を表 1 に示した。

(実施例 3)

ポリ乳酸系重合体 (P1) 51 重量部と可塑剤 (S2) 49 重量部の混合物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、チップ化した組成物を得た。得られた組成物は若干乳白色ながらほぼ透明であった。

この組成物を用いて実施例 1 と同様にして曲げ弾性率用試験片を成形した。また、同じく得られた組成物を用いて、190℃の熱プレスで厚さ200μmのプレスシートに成形した。試験片とプレスシートの評価結果を表 1 に示した。

(実施例 4)

ポリ乳酸系重合体 (P 1) 72 重量部と可塑剤 (S 3) 28 重量部、およびチバガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤 “イルガノックス 1010” 0.3 重量部の混合物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、チップ化した組成物を得た。得られた組成物は透明であった。

この組成物を用いて実施例 1 と同様にして曲げ弾性率用試験片を成形した。また、同じく得られた組成物を用いて、190℃の熱プレスで厚さ200μmのプレスシートに成形した。試験片とプレスシートの評価結果を表 1 に示した。

(実施例 5)

ポリ乳酸系重合体 (P 1) 94 重量部と可塑剤 (S 3) 6 重量部、およびチバガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤 “イルガノックス 1010” 0.3 重量部の混合物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、チップ化した組成物を得た。得られた組成物は透明であった。

この組成物を用いて実施例 1 と同様にして曲げ弾性率用試験片を成形した。また、同じく得られた組成物を用いて、190℃の熱プレスで厚さ200μmのプレスシートに成形した。試験片とプレスシートの評価結果を表 1 に示した。

(実施例 6)

ポリ乳酸系重合体 (P 1) 72 重量部と可塑剤 (S 4) 28 重量部、およびチバガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤 “イルガノックス 1010” 0.3 重量部の混合物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、チップ化した組成物を得た。得られた組成物は透明であった。

この組成物を用いて実施例 1 と同様にして曲げ弾性率用試験片を成形した。ま

た、同じく得られた組成物を用いて、190℃の熱プレスで厚さ200 μ mのプレスシートに成形した。試験片とプレスシートの評価結果を表1に示した。

(実施例7)

実施例6と同様にして得られたプレスシートを用いて、延伸温度70℃、縦および横方向の延伸倍率をともに3.2倍、面積倍率として10倍となるように同時2軸延伸した後、140℃の雰囲気下で20秒加熱処理して2軸延伸フィルムに成形した。得られた2軸延伸フィルムは透明であった。2軸延伸フィルムの評価結果を表1に示した。

(実施例8)

ポリ乳酸系重合体(P1)75重量部と可塑剤(S8)25重量部、およびチバガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤“イルガノックス1010”0.3重量部の混合物を用いたこと以外は実施例1と同様にして、チップ化した組成物を得た。得られた組成物は透明であった。

この組成物を用いて実施例1と同様にして曲げ弾性率用試験片を成形した。また、同じく得られた組成物を用いて、190℃の熱プレスで厚さ200 μ mのプレスシートに成形した。試験片とプレスシートの評価結果を表1に示した。

(実施例9)

減圧下、100℃で6時間減圧乾燥したポリ乳酸系重合体(P1)37重量部および可塑剤(S4)28重量部と、減圧下、50℃で48時間以上減圧乾燥したポリ乳酸系重合体(P2)35重量部と、チバガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤“イルガノックス1010”0.3重量部の混合物をシリンダー温度200℃の2軸混練押出機に供して熔融混練し均質化した後にチップ化した組成物を得た。得られた組成物は透明であった。

この組成物を用いて実施例1と同様にして曲げ弾性率用試験片を成形した。また、同じく得られた組成物を用いて、190℃の熱プレスで厚さ200 μ mのプ

レスシートに成形した。試験片とプレスシートの評価結果を表1に示した。

(実施例10)

減圧下、100℃で6時間減圧乾燥したポリ乳酸系重合体(P1)45重量部と、可塑剤(S6)20重量部と、減圧下、50℃で48時間以上減圧乾燥したポリ乳酸系重合体(P2)35重量部およびチバガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤“イルガノックス1010”0.3重量部の混合物を用いたこと以外は実施例9と同様にして、チップ化した組成物を得た。得られた組成物は透明であった。

この組成物を用いて実施例1と同様にして曲げ弾性率用試験片を成形した。また、同じく得られた組成物を用いて、190℃の熱プレスで厚さ200μmのプレスシートに成形した。試験片とプレスシートの評価結果を表2に示した。

(実施例11)

減圧下、80℃で12時間減圧乾燥したポリ乳酸系重合体(P3)80重量部と、可塑剤(S6)20重量部およびチバガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤“イルガノックス1010”0.3重量部の混合物を用いたこと以外は実施例9と同様にして、チップ化した組成物を得た。得られた組成物は透明であった。

この組成物を用いて実施例1と同様にして曲げ弾性率用試験片を成形した。また、同じく得られた組成物を用いて、190℃の熱プレスで厚さ200μmのプレスシートに成形した。試験片とプレスシートの評価結果を表3に示した。

(実施例12)

可塑剤(S4)に代えて可塑剤(S9)を用いたこと以外は、実施例6と同様にして作成した組成物を得た。得られた組成物は透明であった。この組成物を用いて実施例1と同様にして曲げ弾性率用試験片を成形した。また、同じく得られた組成物を用いて、190℃の熱プレスで厚さ200μmのプレスシートに成形

した。試験片とプレスシートの評価結果を表1に示した。

(実施例13)

減圧下、50℃で48時間以上減圧乾燥したポリ乳酸系重合体(P2)72重量部と、減圧下、100℃で6時間減圧乾燥した可塑剤(S4)28重量部、およびチバガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤“イルガノックス1010”0.3重量部の混合物を用いたこと以外は実施例9と同様にして、チップ化した組成物を得た。得られた組成物は透明であった。

この組成物を用いて実施例1と同様にして曲げ弾性率用試験片を成形した。また、同じく得られた組成物を用いて、190℃の熱プレスで厚さ200μmのプレスシートに成形した。試験片とプレスシートの評価結果を表4に示した。

(比較例1)

ポリ乳酸系重合体(P1)を用い、可塑剤を添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして曲げ弾性率用試験片を成形した。また、同じく得られた組成物を用いて、190℃の熱プレスで厚さ200μmのプレスシートに成形した。試験片とプレスシートの評価結果を表1、表2、表3、および、表4に示した。

(比較例2)

減圧下、100℃で6時間減圧乾燥したポリ乳酸系重合体(P1)80重量部と、市販のエーテルエステル系可塑剤(S5)20重量部の混合物をシリンダー温度200℃の2軸混練押出機に供して熔融混練し均質化した後にチップ化した組成物を得た。得られた組成物は透明であった。

この組成物を用い、バレル温度200℃、金型温度20℃の射出成形機で、幅12mm、厚さ6mmの曲げ弾性率用試験片を成形した。また、同じく得られた組成物を用いて、190℃の熱プレスで厚さ200μmのプレスシートに成形した。試験片とプレスシートの評価結果を表1、表2、表3、および、表4に示した。

(比較例 3)

減圧下、100℃で6時間減圧乾燥したポリ乳酸系重合体(P1)80重量部と、分子量が1,200以上のポリ乳酸セグメントを有さない可塑剤(S6)20重量部およびチバガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤“イルガノックス1010”0.3重量部の混合物を用いたこと以外は比較例2と同様にしてチップ化した組成物を得た。結晶性を有しないポリ乳酸系重合体(P2)、または結晶性を有し、融点が145℃未満であるポリ乳酸系重合体(P3)は添加しなかった。得られた組成物は透明であった。

この組成物を用いて実施例1と同様にして曲げ弾性率用試験片を成形した。また、同じく得られた組成物を用いて、190℃の熱プレスで厚さ200μmのプレスシートに成形した。試験片とプレスシートの評価結果を表1、表2、表3、および、表4に示した。

(比較例 4)

減圧下、100℃で6時間減圧乾燥したポリ乳酸系重合体(P1)75重量部と、分子量が1,200以上のポリ乳酸セグメントを有さない可塑剤(S7)25重量部およびチバガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤“イルガノックス1010”0.3重量部の混合物を用いたこと以外は比較例2と同様にしてチップ化した組成物を得た。結晶性を有しないポリ乳酸系重合体(P2)、または結晶性を有し、融点が145℃未満であるポリ乳酸系重合体(P3)は添加しなかった。得られた組成物は透明であった。

この組成物を用いて実施例1と同様にして曲げ弾性率用試験片を成形した。また、同じく得られた組成物を用いて、190℃の熱プレスで厚さ200μmのプレスシートに成形した。試験片とプレスシートの評価結果を表1、表2、表3、および、表4に示した。

(比較例 5)

比較例 4 と同様にして得られたプレスシートを用いて、延伸温度 70℃、縦および横方向の延伸倍率をともに 3.2 倍、面積倍率として 10 倍となるように同時 2 軸延伸した後、140℃の雰囲気下で 20 秒加熱処理して 2 軸延伸フィルムに成形した。得られた 2 軸延伸フィルムは透明であった。2 軸延伸フィルムの評価結果を表 1、表 2、表 3、および、表 4 に示した。

表1

	ポリ乳酸系重合体 //可塑剤 (重量割合)	可塑剤 中のポリ 乳酸セグ メント分子 量	可塑剤 中のポリ 乳酸セグ メント重量 割合 [重量%]	組成物 中の可 塑化成分の重 量割合 [重量%]	曲げ弾 性率 [MPa]	乾熱処理 後重量減 少率 [%]	熱水処理 後重量減 少率 [%]	透明性保 持温度 [°C]
実施例1	P1 //S1 (50 //50)	6000	60	20	911	0.8	1.3	110
実施例2	P1 //S2 (72 //28)	2000	29	20	957	0.9	1.4	115
実施例3	P1 //S2 (51 //49)	2000	29	35	636	1.2	1.7	105
実施例4	P1 //S3 (72 //28)	2000	29	20	192	0.6	0.9	120
実施例5	P1 //S3 (94 //6)	2000	29	4	694	0.2	0.2	130
実施例6	P1 //S4 (72 //28)	2000	29	20	44	0.4	0.7	120
実施例7	P1 //S4 (72 //28)	2000	29	20	—	0.2	0.2	110
実施例8	P1 //S8 (75 //25)	1300	21	20	60	0.7	1.1	120
実施例9	P1/P2//S4 (37/35//28)	2000	29	20	40	0.5	0.8	125
実施例12	P1 //S9 (72 //28)	4000	29	20	71	0.3	0.8	120
比較例1	P1 (100)	—	—	0	2550	0.1	0.1	≥140
比較例2	P1 //S5 (80 //20)	0	0	20	111	0.4	19.2	90
比較例3	P1 //S6 (80 //20)	0	0	20	52	2.5	3.8	90
比較例4	P1 //S7 (75 //25)	1000	20	20	46	2.3	3.4	90
比較例5	P1 //S7 (75 //25)	1000	20	20	—	2.2	3.1	85

表2

	ポリ乳酸系重合体 //可塑剤 (重量割合)	可塑剤 中のポリ 乳酸セグ メント分子 量	可塑剤 中のポリ 乳酸セグ メント重量 割合 [重量%]	組成物 中の可 塑化成分の重 量割合 [重量%]	曲げ弾性 率 [MPa]	乾熱処理 後重量減 少率 [%]	熱水処理 後重量減 少率 [%]	透明性保 持温度 [°C]
実施例10	P1/P2//S6 (45/35//20)	0	0	20	49	1.7	2.0	125
比較例1	P1 (100)	—	—	0	2550	0.1	0.1	≥140
比較例2	P1 //S5 (80 //20)	0	0	20	111	0.4	19.2	90
比較例3	P1 //S6 (80 //20)	0	0	20	52	2.5	3.8	90
比較例4	P1 //S7 (75 //25)	1000	20	20	46	2.3	3.4	90
比較例5	P1 //S7 (75 //25)	1000	20	20	—	2.2	3.1	85

表3

	ポリ乳酸系重合体 //可塑剤 (重量割合)	可塑剤 中のポリ 乳酸セグ メント分子 量	可塑剤 中のポリ 乳酸セグ メント重量 割合 [重量%]	組成物 中の可 塑化成分の重 量割合 [重量%]	曲げ弾性 率 [MPa]	乾熱処理 後重量減 少率 [%]	熱水処理 後重量減 少率 [%]	透明性保 持温度 [°C]
実施例11	P3 //S6 (80 //20)	0	0	20	55	1.6	1.9	105
比較例1	P1 (100)	—	—	0	2550	0.1	0.1	≥140
比較例2	P1 //S5 (80 //20)	0	0	20	111	0.4	19.2	90
比較例3	P1 //S6 (80 //20)	0	0	20	52	2.5	3.8	90
比較例4	P1 //S7 (75 //25)	1000	20	20	46	2.3	3.4	90
比較例5	P1 //S7 (75 //25)	1000	20	20	—	2.2	3.1	85

表4

	ポリ乳酸系重合体 //可塑剤 (重量割合)	可塑剤 中のポリ 乳酸セグ メント分子 量	可塑剤 中のポリ 乳酸セグ メント重量 割合 [重量%]	組成物 中の可 塑化成分の重 量割合 [重量%]	曲げ弾性 率 [MPa]	乾熱処理 後重量減 少率 [%]	熱水処理 後重量減 少率 [%]	透明性保 持温度 [°C]
実施例13	P2 //S4 (72 //28)	2000	29	20	46	2.1	3.0	≥140
比較例1	P1 (100)	—	—	0	2550	0.1	0.1	≥140
比較例2	P1 //S5 (80 //20)	0	0	20	111	0.4	19.2	90
比較例3	P1 //S6 (80 //20)	0	0	20	52	2.5	3.8	90
比較例4	P1 //S7 (75 //25)	1000	20	20	46	2.3	3.4	90
比較例5	P1 //S7 (75 //25)	1000	20	20	—	2.2	3.1	85

(実施例 14)

減圧下、100℃で6時間減圧乾燥したポリ乳酸系重合体(P1)57重量部および可塑剤(S2)43重量部の混合物を、シリンダー温度200℃の2軸混練押出機に供して熔融混練し均質化した後にチップ化した組成物を得た。得られた組成物は透明であった。この組成物(チップ)を減圧下、80℃で24時間以上乾燥し以下の製膜に供した。

上記のチップを熔融温度210℃に設定した1軸エクストルーダーにて熔融し、熔融ポリマーをTダイロ金に導いてシート状に押し出し、約5℃に冷却したドラム上にキャストして未延伸フィルムを形成した。連続して60℃の加熱ロール間で長手方向に3.5倍延伸して、しかる後にテンター方式の延伸装置により65℃で幅方向に設定倍率3.0倍で延伸した後、緊張下で130℃で熱処理して得られたフィルムを巻き取った。得られたフィルムの厚さは12ミクロンであった。

得られた2軸延伸フィルムの評価結果を表5に示した。

(実施例 15)

ポリ乳酸系重合体(P1)72重量部と可塑剤(S3)28重量部の混合物を用いたこと以外は、実施例14同様にして2軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムの厚さは15ミクロンであった。

得られた2軸延伸フィルムの評価結果を表5に示した。

(実施例 16)

ポリ乳酸系重合体(P1)86重量部と可塑剤(S4)14重量部、およびチバガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤“イルガノックス1010”0.3重量部の混合物を用いたこと以外は、実施例14と同様にして2軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムの厚さは40ミクロンであった。

得られた2軸延伸フィルムの評価結果を表5に示した。

(実施例 17)

ポリ乳酸系重合体 (P 1) 72 重量部と可塑剤 (S 4) 28 重量部、およびチバガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤 “イルガノックス 1010” 0.3 重量部の混合物を用いたこと以外は、実施例 14 と同様にして 2 軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムの厚さは 18 ミクロンであった。

得られた 2 軸延伸フィルムの評価結果を表 5 に示した。

(実施例 18)

ポリ乳酸系重合体 (P 1) 70 重量部と可塑剤 (S 4) 28 重量部と、無機粒子 (F 1) 2 重量部、およびチバガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤 “イルガノックス 1010” 0.3 重量部の混合物を用いたこと以外は、実施例 14 と同様にして 2 軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムの厚さは 38 ミクロンであった。

得られた 2 軸延伸フィルムの評価結果を表 5 に示した。

(実施例 19)

減圧下、100℃で6時間減圧乾燥したポリ乳酸系重合体 (P 1) 17 重量部および可塑剤 (S 4) 28 重量部と、減圧下、50℃で48時間以上減圧乾燥したポリ乳酸系重合体 (P 2) 55 重量部と、チバガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤 “イルガノックス 1010” 0.3 重量部の混合物をシリンダー温度 200℃の 2 軸混練押出機に供して熔融混練し均質化した後にチップ化した組成物を得た。この組成物 (チップ) を減圧下、70℃で24時間以上乾燥し以下の製膜に供した。

上記のチップを熔融温度 210℃に設定した 1 軸エクストルーダーにて熔融し、熔融ポリマーをサーキュラーダイに導いてチューブ状に押し出し、約 5℃の冷水にて急冷し、その後インフレーション法により 55℃の加熱下において長手方向に 4 倍および幅方向に 4 倍となるように同時 2 軸延伸した。さらに所定温度に設定された熱処理ゾーンを通過させて得られたフィルムを巻き取った。得られたフ

ィルムの厚さは12ミクロンであった。

得られた2軸延伸フィルムの評価結果を表5に示した。

(実施例20)

減圧下、100℃で6時間減圧乾燥したポリ乳酸系重合体(P1)27重量部および可塑剤(S4)43量部と、減圧下、50℃で48時間以上減圧乾燥したポリ乳酸系重合体(P2)30重量部と、チバガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤“イルガノックス1010”0.3重量部の混合物を用いたこと以外は、実施例19と同様にして2軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムの厚さは12ミクロンであった。

得られた2軸延伸フィルムの評価結果を表5に示した。

(実施例21)

ポリ乳酸系重合体(P1)75重量部と可塑剤(S8)25重量部、およびチバガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤“イルガノックス1010”0.3重量部の混合物を用いたこと以外は、実施例14と同様にして2軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムの厚さは18ミクロンであった。

得られた2軸延伸フィルムの評価結果を表5に示した。

(実施例22)

減圧下、100℃で6時間減圧乾燥したポリ乳酸系重合体(P1)37重量部および可塑剤(S4)28重量部と、減圧下、50℃で48時間以上減圧乾燥したポリ乳酸系重合体(P2)35重量部と、チバガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤“イルガノックス1010”0.3重量部の混合物を用いたこと以外は、実施例19と同様にして2軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムの厚さは18ミクロンであった。

得られた2軸延伸フィルムの評価結果を表5に示した。

(実施例23)

減圧下、100℃で6時間減圧乾燥したポリ乳酸系重合体（P1）45重量部と、可塑剤（S6）20重量部と、減圧下、50℃で48時間以上減圧乾燥したポリ乳酸系重合体（P2）35重量部と、チバガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤“イルガノックス1010”0.3重量部の混合物を用いたこと以外は、実施例19と同様にして2軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムの厚さは15ミクロンであった。

得られた2軸延伸フィルムの評価結果を表6に示した。

（実施例24）

減圧下、80℃で12時間減圧乾燥したポリ乳酸系重合体（P3）80重量部と、可塑剤（S6）20重量部およびチバガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤“イルガノックス1010”0.3重量部の混合物を用いたこと以外は、実施例19と同様にして2軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムの厚さは15ミクロンであった。

得られた2軸延伸フィルムの評価結果を表7に示した。

（実施例25）

実施例13と同様にして得られたプレスシートを用いて、延伸温度55℃、縦および横方向の延伸倍率をともに3.2倍、面積倍率として10倍となるように同時2軸延伸して2軸延伸フィルムに成形した。

得られた2軸延伸フィルムの評価結果を表8に示した。

（比較例6）

減圧下、100℃で12時間以上減圧乾燥したポリ乳酸系重合体（P1）のみを用い、可塑剤を添加せずに熔融温度210℃に設定した1軸エクストルuderにて熔融し、熔融ポリマーをスリット幅1.0mmのTダイ口金に導いてシート状に押し出し、約15℃に冷却したドラム上にキャストして未延伸フィルムを形成した。連続して85℃の加熱ロール間で長手方向に3.5倍延伸して、しかる

後にテンター方式の延伸装置により 80℃で幅方向に設定倍率 3.5 倍で延伸した後、緊張下で 140℃で熱処理して得られたフィルムを巻き取った。得られたフィルムの厚さは 20 ミクロンであった。

得られた 2 軸延伸フィルムの評価結果を表 5、表 6、表 7、および、表 8 に示した。

(比較例 7)

減圧下、100℃で 12 時間以上減圧乾燥したポリ乳酸系重合体 (P1) を二軸エクストルダで 200℃で熔融しつつ、市販のエーテルエステル系可塑剤 (S5) を (P1) 75 重量部あたり (S5) 25 重量部となるように連続的に計量・供給し、熔融混練して均質化した後にチップ化した組成物を得た。このチップを、減圧下、80℃で 24 時間以上乾燥し以下の製膜に供した。

上記のチップを熔融温度 210℃に設定した 1 軸エクストルダにて熔融し、熔融ポリマーをサーキュラーダイに導いてチューブ状に押し出し、約 5℃の冷水にて急冷し、その後インフレーション法により 60℃の加熱下において長手方向に 4 倍および幅方向に 4 倍となるように同時 2 軸延伸した。さらに所定温度に設定された熱処理ゾーンを通過させて得られたフィルムを巻き取った。得られたフィルムの厚さは 12 ミクロンであった。

得られた 2 軸延伸フィルムの評価結果を表 5、表 6、表 7、および、表 8 に示した。

(比較例 8)

減圧下、100℃で 6 時間減圧乾燥したポリ乳酸系重合体 (P1) 75 重量部と、可塑剤 (S6) 25 重量部およびチバガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤 “イルガノックス 1010” 0.3 重量部の混合物をシリンダー温度 200℃の 2 軸混練押出機に供して熔融混練し均質化した後にチップ化した組成物を得た。結晶性を有しないポリ乳酸系重合体 (P2)、または結晶性を有し、

融点が145℃未満であるポリ乳酸系重合体(P3)は添加しなかった。このチップを、減圧下、80℃で24時間以上乾燥した後、比較例7と同様の方法にて2軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムの厚さは12ミクロンであった。

得られた2軸延伸フィルムの評価結果を表5、表6、表7、および、表8に示した。

(比較例9)

減圧下、100℃で6時間減圧乾燥したポリ乳酸系重合体(P1)67重量部と、可塑剤(S7)33重量部およびチバガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤“イルガノックス1010”0.3重量部の混合物をシリンダー温度200℃の2軸混練押出機に供して熔融混練し均質化した後にチップ化した組成物を得た。結晶性を有しないポリ乳酸系重合体(P2)、または結晶性を有し、融点が145℃未満であるポリ乳酸系重合体(P3)は添加しなかった。このチップを、減圧下、80℃で24時間以上乾燥した後、比較例7と同様の方法にて2軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムの厚さは12ミクロンであった。

得られた2軸延伸フィルムの評価結果を表5、表6、表7、および、表8に示した。

表5

	ポリ乳酸系重合体 //可塑剤//粒子 (重量割合)	可塑剤 中のポリ 乳酸セク メント分 子量	可塑剤 中のポリ 乳酸セク メント重 量割合 [重量%]	組成物 中の可 塑化成分 の重量 割合 [重量%]	乾熱処 理後重量 減少率 [%]	熱水処 理後重量 減少率 [%]	透明性 保持温度 [°C]	引張弾 性率 [MPa]	耐熱性 [°C]	フィルム ヘイズ 値 [%]	密着力 [N/cm ²]
実施例14	P1 //S2 (57 //43)	2000	29	31	0.4	0.5	105	1732	155	6.0	0.0
実施例15	P1 //S3 (72 //28)	2000	29	20	0.3	0.4	115	1750	155	1.0	0.0
実施例16	P1 //S4 (86 //14)	2000	29	10	0.2	0.2	120	1461	155	0.7	0.0
実施例17	P1 //S4 (72 //28)	2000	29	20	0.2	0.3	115	980	155	0.9	4.1
実施例18	P1 //S4//F1 (70 //28//2)	2000	29	20	0.2	0.4	—	1055	155	24.2	0.0
実施例19	P1/P2//S4 (17/55//28)	2000	29	20	0.5	0.9	≥140	550	145	0.7	8.3
実施例20	P1/P2//S4 (27/30//43)	2000	29	31	0.7	1.0	115	355	150	1.2	12.6
実施例21	P1 //S8 (75 //25)	1300	21	20	0.9	1.5	110	840	155	1.0	4.1
実施例22	P1/P2//S4 (37/35//28)	2000	29	20	0.3	0.5	125	661	155	1.0	6.9
比較例6	P1 (100)	—	—	0	0.1	0.1	≥140	3226	160	0.6	0.0
比較例7	P1 //S5 (75 //25)	0	0	25	0.6	24.2	85	889	155	0.8	7.2
比較例8	P1 //S6 (75 //25)	0	0	25	3.1	6.1	85	627	155	0.9	7.9
比較例9	P1 //S7 (67 //33)	1000	20	26	2.9	6.0	80	554	155	1.8	8.0

表6

	ポリ乳酸系重合体 //可塑剤//粒子 (重量割合)	可塑剤 中のポリ 乳酸セグ メント分子 量	可塑剤 中のポリ 乳酸セグ メント重量 割合 [重量%]	組成物 中の可 塑化成分の重量 割合[重量%]	乾熱処 理後重量減少 率 [%]	熱水処 理後重量減少 率 [%]	透明性 保持温度 [°C]	引張弾 性率 [MPa]	耐熱性 [°C]	フィルム ヘイズ値 [%]	密着力 [N/cm ²]
実施例23	P1/P2//S6 (45/35//20)	0	0	20	1.8	2.1	125	605	155	0.7	9.0
比較例6	P1 (100)	—	—	0	0.1	0.1	≥140	3226	160	0.6	0.0
比較例7	P1 //S5 (75 //25)	0	0	25	0.6	24.2	85	889	155	0.8	7.2
比較例8	P1 //S6 (75 //25)	0	0	25	3.1	6.1	85	627	155	0.9	7.9
比較例9	P1 //S7 (67 //33)	1000	20	26	2.9	6.0	80	554	155	1.8	8.0

表7

	ポリ乳酸系重合体 //可塑剤//粒子 (重量割合)	可塑剤 中のポリ 乳酸セグ メント分子 量	可塑剤 中のポリ 乳酸セグ メント重量 割合 [重量%]	組成物 中の可 塑成分の重 量割合 [重量%]	乾熱処 理後重量 減少率 [%]	熱水処 理後重量 減少率 [%]	透明性 保持温度 [°C]	引張弾 性率 [MPa]	耐熱性 [°C]	フィルム ヘイズ値 [%]	密着力 [N/cm ²]
実施例24	P3 //S6 (80 //20)	0	0	20	1.9	1.9	105	895	110	0.9	6.6
比較例6	P1 (100)	—	—	0	0.1	0.1	≥140	3226	160	0.6	0.0
比較例7	P1 //S5 (75 //25)	0	0	25	0.6	24.2	85	889	155	0.8	7.2
比較例8	P1 //S6 (75 //25)	0	0	25	3.1	6.1	85	627	155	0.9	7.9
比較例9	P1 //S7 (67 //33)	1000	20	26	2.9	6.0	80	554	155	1.8	8.0

表8

	ポリ乳酸系重合体 //可塑剤//粒子 (重量割合)	可塑剤 中のポリ 乳酸セグ メント分子 量	可塑剤 中のポリ 乳酸セグ メント重量 割合 [重量%]	組成物 中の可 塑化成分の重 量割合 [重量%]	乾熱処 理後重量減少 率 [%]	熱水処 理後重量減少 率 [%]	透明性 保持温度 [°C]	引張弾 性率 [MPa]	耐熱性 [°C]	フィルム ヘイズ値 [%]	密着力 [N/cm ²]
実施例25	P2 //S4 (72 //28)	2000	29	20	2.5	4.5	≥140	521	70	0.9	7.1
比較例6	P1 (100)	—	—	0	0.1	0.1	≥140	3226	160	0.6	0.0
比較例7	P1 //S5 (75 //25)	0	0	25	0.6	24.2	85	889	155	0.8	7.2
比較例8	P1 //S6 (75 //25)	0	0	25	3.1	6.1	85	627	155	0.9	7.9
比較例9	P1 //S7 (67 //33)	1000	20	26	2.9	6.0	80	554	155	1.8	8.0

(実施例 26)

ガラス製のボウルにポテトサラダを盛り、実施例 19 のフィルムをラップフィルムとして用いてボウルの開口部を覆った。ラップフィルムはボウル開口部の曲面に沿ってきれいに密着し、手を放した後も密着状態を維持してボウル開口部を完全に閉じるように覆っており、取り扱い性は良好であった。

この状態で 1 週間、冷蔵庫中で保管した後も同様に密着状態を維持していた。ラップフィルム表面にべとつきなどは認められなかった。

さらに、同様にして茶碗に盛った冷飯を上記フィルムにて覆った後、電子レンジにて加熱処理した後の状態を観察したところ、フィルムが破れず、茶碗にフィルムが融着することはなく、フィルムの透明性は加熱処理前と変化はなく、さらにフィルム表面にべとつきは認められなかった。

(実施例 27)

木製パレットの上にポリ乳酸チップ 25 kg 入り紙袋を 1 段あたり 4 袋、計 5 段積み重ね、実施例 22 のフィルムをパレットストレッチフィルムとして用いて積み重ねた紙袋の周囲に巻き付けた。フィルムの伸張性は十分であり、積み重ねた紙袋の形に沿ってきれいに変形した。さらに巻き付けた後も自然にほどけることもなく粘着性は十分であり、取り扱い性は良好であった。

(実施例 28)

厚さを 25 μm に変更した以外は実施例 18 と同様にして得たフィルムを用い、市販の農業用マルチフィルムの場合と同様にして滋賀県内の農地に敷設した。このフィルムは、適度な柔軟性を有し、土壌から浮き上がった部分がなく、容易に土壌の形状に沿って敷設することができた。また、敷設作業の際にフィルムを踏みつけても破れたり、シワが残ることはなかった。

また、3 ヶ月放置後も上記フィルムは、敷設時とほぼ同等の柔軟性を有しており、破れや表面のべとつきがなかった。さらに、9 ヶ月放置後では、フィルムの

分解が進んで一部破れたり、断片状に散乱した。耕耘機を用いてフィルムごと鋤込みを行ったところ、フィルムが粉碎されやすく容易に土中へ鋤込むことができた。

(実施例 29)

実施例 18 のフィルムを基材フィルムとして用い、天然ゴム 5 重量部と天然ロジン 1 重量部とをトルエン 94 重量部に溶解させた溶液をフィルム表面に塗布・乾燥し、厚さ 15 μm の粘着層を形成して粘着ラベルを作成した。空のビール瓶表面の紙ラベルを十分に除去・洗浄・乾燥した後、ビール瓶表面に上記のラベルを貼ったところ、ラベル自身がビール瓶の曲面にきれいに追従し密着した。さらに、ビール瓶の肩の部分にラベルの一部が掛かる様に貼ったところ、適度な伸張性もあるため、ラベル自身がビール瓶の曲面にきれいに追従し密着していた。

(実施例 30)

実施例 16 のフィルムを基材フィルムとして用い、天然ゴム 5 重量部と天然ロジン 1 重量部とをトルエン 94 重量部に溶解させた溶液をフィルム表面に塗布・乾燥し、厚さ 15 μm の粘着層を形成し、粘着層表面にポリビニルアルコール (PVA) フィルムからなる剥離フィルムを圧着し、粘着テープを得た。このテープを梱包作業を行ったところ、被梱包物の曲面にきれいに追従し伸張性も十分あり、取り扱い性に優れていた。

(実施例 31)

実施例 18 と同じ組成の原料を用い、インフレーション押し出し形成法にて、厚み 20 μm のフィルムに成形し、これをカット、およびヒートシールしてゴミ袋を得た。このゴミ袋を市販のポリエチレン製ゴミ袋に代えて生活ごみの排出に使用してみたところ、適度な柔軟性と隠蔽性をもち、穴が開いたり、折れ曲がった部分から破れることもなく、取り扱い性は良好であった。

(実施例 32)

延伸後の熱処理温度を60℃とし、フィルムの厚さを18 μ mとした以外は実施例16と同様にしてフィルムを得た。このフィルムを用い、フィルムの3辺をヒートシールして、2軸延伸ポリスチレン製の蓋材とタルク添加PP製の底材からなる、市販の使い捨て用お弁当容器を包装した。このお弁当容器を、庫内温度100℃の熱風式オーブンで約1分間熱処理したところ、熱収縮によりフィルムがお弁当容器の形状に追従して変形し、フィルムの収縮ムラや、フィルムが容器表面から浮いたタルミもなく、容器全体をきれいに包装していた。また、フィルムに破れはなく、容器にフィルムが融着することはなかった。フィルムの透明性は熱処理前と変化はなく、フィルム表面にべとつきは認められなかった。

産業上の利用可能性

本発明のポリ乳酸系重合体組成物は、従来技術ではなしえなかった、十分な柔軟性を有し、成形品として使用する際には可塑剤の揮発や滲出、抽出（ブリードアウト）、さらには加熱時の白濁化が極めて少ないポリ乳酸系重合体組成物である。本発明のポリ乳酸系重合体組成物は、特に包装用ラップフィルムなどのフィルムなど成形品として、幅広い利用が可能である。

さらに、本発明のポリ乳酸系重合体組成物は、従来のプラスチックに対して自然環境中での生分解性が高く、使用後は自然環境中で比較的容易に分解されるという利点を有する。本発明のポリ乳酸系重合体組成物は、プラスチック廃棄物による環境問題の解決に極めて有用である。

請求の範囲

1. 結晶性を有するポリ乳酸系重合体と、可塑剤を含有するポリ乳酸系重合体組成物であって、可塑剤が、一分子中に分子量が1, 200以上のポリ乳酸セグメントを一つ以上有し、ポリエーテル系および／またはポリエステル系セグメントを有する可塑剤であることを特徴とするポリ乳酸系重合体組成物。

2. 結晶性を有するポリ乳酸系重合体と、結晶性を有しないポリ乳酸系重合体と、可塑剤を含有するポリ乳酸系重合体組成物であって、可塑剤が、ポリエーテル系および／またはポリエステル系セグメントを有し、分子量が1, 200以上のポリ乳酸セグメントを有さない可塑剤であることを特徴とするポリ乳酸系重合体組成物。

3. 結晶性を有し、融点が145℃未満であるポリ乳酸系重合体と、可塑剤を含有するポリ乳酸系重合体組成物であって、可塑剤が、ポリエーテル系および／またはポリエステル系セグメントを有し、分子量が1, 200以上のポリ乳酸セグメントを有さない可塑剤であることを特徴とするポリ乳酸系重合体組成物。

4. ポリエーテル系および／またはポリエステル系セグメントを有する可塑剤が、一分子中に分子量が1, 500以上のポリ乳酸セグメントを一つ以上有する請求項1記載のポリ乳酸系重合体組成物。

5. ポリ乳酸系重合体組成物が、結晶性を有しないポリ乳酸系重合体を含有する請求項1または3記載のポリ乳酸系重合体組成物。

6. 可塑剤のポリ乳酸セグメント成分の重量割合が、可塑剤全体の50重量%未満である請求項1、2、または、3に記載のポリ乳酸系重合体組成物。

7. 可塑剤のポリ乳酸セグメント成分を除いた可塑化成分の重量割合が、組成物全体の5重量%以上、30重量%以下であることを特徴とする請求項1、2、または、3に記載のポリ乳酸系重合体組成物。

8. 可塑剤がポリアルキレンエーテルからなるセグメントを有することを特徴とする請求

項 1、2、または、3 のいずれかに記載のポリ乳酸系重合体組成物。

9. ポリアルキレンエーテルがポリエチレングリコールであることを特徴とする請求項 8 記載のポリ乳酸系重合体組成物。

10. 請求項 1、2、または、3 に記載のポリ乳酸系重合体組成物からなる成形品。

11. 請求項 1、2、または、3 に記載のポリ乳酸系重合体組成物を、少なくとも一軸方向に 1.1 倍以上延伸した成形品。

12. 請求項 10 記載の成形品をフィルムに成形したフィルム。

13. 引張弾性率が 100～1500MPa、耐熱性が 120～230℃である請求項 12 記載のフィルム。

14. フィルムヘイズ値が 0.2～5%である請求項 12 記載のフィルム。

15. 密着力が 5～30N/cm²である請求項 12 記載のフィルム。

16. 包装用ラップフィルム、ストレッチフィルム、農業用フィルム、ラベル用フィルム、テープ用フィルム、基材保護用フィルム、または、袋用フィルムのいずれかである請求項 12 に記載のフィルム。

17. 結晶性を有しないポリ乳酸系重合体と、可塑剤を含有し、結晶性を有するポリ乳酸系重合体を含有しないポリ乳酸系重合体組成物であって、可塑剤が、ポリエーテル系および/またはポリエステル系セグメントを有する可塑剤であることを特徴とするポリ乳酸系重合体組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07808

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L67/04, C08J5/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L67/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 8-253665 A (Shimadzu Corp.), 01 October, 1996 (01.10.96), Column 1, lines 2 to 14, 21 to 23, 34 to 37 (Family: none)	1, 3, 4, 6-12, 16, 17 2, 5, 13-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 July, 2003 (09.07.03)

Date of mailing of the international search report
22 July, 2003 (22.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office


Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 03/07808

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08L 67/04, C08J 5/18		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08L 67/04		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-2003年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P 8-253665 A (株式会社島津製作所) 1996. 10. 01、第1欄第2-14行、第1欄第21-23 行、第1欄第34-37行 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 6-12, 16, 17 2, 5, 13-15
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 09. 07. 03	国際調査報告の発送日 22.07.03	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 森川 聡	4 J 9268 
		電話番号 03-3581-1101 内線 3456

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.